

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-051205

(43)Date of publication of application : 26.03.1982

(51)Int.Cl.

B22F 9/28
C22C 1/00
// B22F 1/02

(21)Application number : 55-127415

(71)Applicant : YOSHIZAWA AKINOBU

(22)Date of filing : 13.09.1980

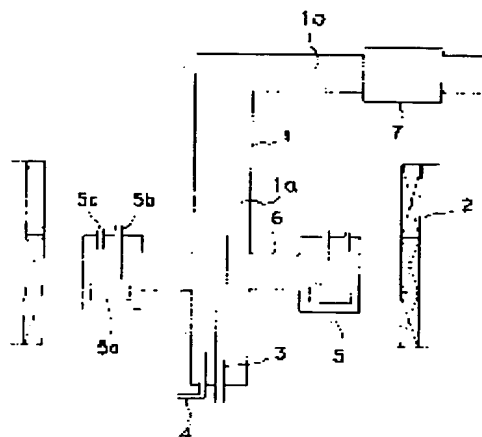
(72)Inventor : YOSHIZAWA AKINOBU

(54) PRODUCTION OF FINE POWDER METAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce fine powder metal of high purity and uniform grain sizes by flowing metallic halide vapor flow and reducing gaseous flow of a speed higher than that thereof together with a carrier gas upward and mixing these thereby forming an unstable interface area.

CONSTITUTION: A reducing gas such as H_2 is flowed upward through a supply pipe 3 to the inner part of a reaction tube 1. On the other hand, a carrier gas is flowed from the supply pipe 5b of a gaseous starting material supply mechanism 5 to allow the metallic halide in a halide well 5a to evaporate. This vapor is flowed upward into the tube 1 through a supply pipe 6. In this case, the flow speed of the reducing gas is made higher than that of the gaseous starting material. When both gaseous flows are mixed, an unstable interface area 1a is created by a difference in specific gravities and a difference in speeds between the gases, and the halide is reduced in this area 1a, whereby the nuclei of metallic fine powder are produced. The nuclei grow in a particle growing part 1b in an approximately plug flow state, whereby the grain sizes are maintained approximately uniformly and the particles are capture in a capturing device 7.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 特 許 公 報 (B 2) 昭59-7765

⑤ Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和59年(1984) 2月21日

B 22 F 9/28
B 22 F 1/02
C 22 C 1/00

7141-4K
6441-4K
8019-4K

発明の数 1

(全 4 頁)

1

2

⑭ 微粉末金属の製造方法

⑯ 特 願 昭55-127415

⑰ 出 願 昭55(1980) 9月13日

⑱ 公 開 昭57-51205

⑲ 昭57(1982) 3月26日

⑳ 発 明 者 吉沢 昭宣

東京都中野区中野 5 丁目24番16号
中野第二コーポ1102

㉑ 出 願 人 吉沢 昭宣

東京都中野区中野 5 丁目24番16号
中野第二コーポ1102

㉒ 代 理 人 弁理士 光石 士郎 外 1 名

㉓ 特許請求の範囲

1 還元ガス流を上向きに流す一方、キャリアガスと共に金属ハロゲン化物ガス流を上向きに、かつ前記還元ガス流より低速で流し、両ガス流を混合してガス間比重差および速度差による界面不安定領域を形成し、該界面不安定領域で生ずる核の成長により微粉末状の金属を製造する微粉末金属の製造方法。

発明の詳細な説明

本発明は高純度な金属単体、固溶体状の合金あるいは表面に他の金属がコーティングされた状態の合金や更にはプラスチックコーティングを施した金属粒子を微粉末にして得る製造方法に関する。

従来、微粉末状の金属を得る冶金方法としては還元冶金法がある。これは酸化物、塩化物、フッ化物などの形で存在する原料金属をマグネシウム、カルシウムなどの還元剤で還元し、固体の金属粉末を得る冶金法であり、フッ化ベリリウムをマグネシウムで還元してベリリウム粉末を得る方法や、酸化バナジウムをカルシウムで還元してバナジウム粉末を得る方法などが知られている。ところがこの方法は高融点のものに限られかつ各種合金の製造に用いることができない。更に得られる微粉

末金属の純度にも限界があり、また粒度も不均一になり易い、などの問題がある。

一方前記方法の他、微粒亜鉛などを得る方法としては噴霧法が知られている。これは熔融金属を圧縮ガスで噴霧して微細化し金属末とする方法であるが、この方法は単に熔融金属を微細化するだけであり金属組成を制御することはできず、また微粒子形状も不均一であり、更に粒度も一定しないと共に数10 μ 程度までの微細化が限度である。

上記従来技術に対し本発明は原料の金属ハロゲン化物ガス流と還元ガス流とによつて生ずる界面不安定を利用して微細化する独自の方法を提供するものであつて、その構成は還元ガス流を上向きに流す一方、キャリアガスと共に金属ハロゲン化物ガス流を上向きに、かつ前記還元ガス流より低速で流し、両ガス流を混合してガス間比重差および速度差による界面不安定領域を形成し、該界面不安定領域で生ずる核の成長により微粉末状の金属を製造することを特徴とする。

以下本発明を図面に示す装置例に基づいて詳細に説明する。第1図は本発明の実施に用いる装置構成の一例を示す概略図である。本発明の装置には還元ガスおよび原料ガスの双方を上向きに流して金属粒子を成長させるための堅型反応管1を用いる。炉2の内部に設置される堅型反応管1の下部には還元ガス流を反応管内部に導入する供給管3が設けられる。該供給管3は反応管の内部に突出しその上端は反応管1の内部に還元ガスを上向きに流すよう上方に向つて開口する。又還元ガスには通常H₂ガスが用いられ、該供給管3は外部のH₂ガス供給機構に連通する。尚この場合反応管1の下部に前記供給管3と共に不活性ガスの放出管4を設け該不活性ガスの放出によりH₂ガス逆流を防止するようにしてもよい。

一方、堅型反応管1の外側には原料ガスの供給機構5が設けられ、該原料ガスを堅型反応管1の内部に導くための原料ガス供給管6が前記還元ガ

ス供給管開口近傍に開口している。該原料ガス供給機構5は熔融金属ハロゲン化物の溜り5aとキャリアガスの供給管5bとを具え該供給管5bは前記溜り5aの直上に開口してその蒸発量を制御するようになっている。更に該熔融金属ハロゲン化物溜り5aの直上には金属ハロゲン化物を補給するための補給管5cが設けられる。前記堅型反応管1の内部において上記還元ガス供給管3ないし原料ガス供給管6の上方は両ガス流が混合して界面不安定領域を形成する反応ゾーンであり、ここで微粒子の核が生成される。該微核生成部に続く下流側の反応管内部は粒子成長部であり、均一粒子を形成するため横向きに構成され、その先端に生成した微粉末を回収するための捕集器7が設けられる。

上記装置構成における金属粉末の製造について説明すると、先づ還元ガスはその供給管3を通じて反応管内部に上向きに放出される。

一方、原料ガスの金属ハロゲン化物蒸気流はその供給管6を通じて反応管1の内部に導かれ還元ガスと同様に上向きに流れ、還元ガスと混合する。

この場合、原料ガス流と還元ガス流とに速度差を与え、還元ガスを供給する場合その流速を原料ガスの流速より速くすると、両ガス流に速度差が生ずる。また原料ガスは金属ハロゲン化物の蒸気流であるので H_2 ガスの還元ガスより格段に大きな比重を有する。このガス間比重差と前記速度差とにより反応管内部で放射状に広がる両ガスの界面部分に界面不安定な領域1aが生ずる。該界面不安定部分1aは層流のなかに渦が規則的に連なる状態を示しこの部分で原料ガスの金属ハロゲン化物が H_2 により還元されて金属単体を析出し微粉末の核を発生する。この核は数 10Å 程度の極めて微細な粒径を有するものであり、界面不安定部分1aに続く粒子成長部1bに送られて成長する。粒子成長部1bを流れるガス流はほぼ栓流の状態をなし、各粒子の滞留時間がほぼ等しいので粒径が均一に保たれる。更に粒子成長部は横向きに構成され、その上側を低温にし、下側を高温に維持することにより管内を流れるガス流が上下に循環するようになる。このため各粒子はスパイラル状に転動して送られることになりこれにより各粒子の形状がほぼ等方的に均一化される。

上記本発明の製造方法によれば次のような広汎

な金属微粒子の製造が可能になる。

- (1) 超微粒子の金属粉末を極めて安定に、かつ粒度、粒径の均一なものを得ることができる。

この場合金属組織について、非晶質ないし非平衡組織のものでも製造することができる。例えば被還元性の良い金属ハロゲン化物で、かつその金属元素が急冷法または薄膜法で非晶質化し得ることの知られているもの(たとえばNi)の場合、本方法においては極めて著しい核発生が起こり、反応がこの段階でほぼ終了するので、成長は抑制され準安定構造の超微粒子を得ることができる。これは一般に温度を高くし、ハロゲン化物蒸気の供給量を大とし、水素供給量を大とした場合に可能となる。

- (2) 単体金属ハロゲン化物のものに限らず、複数の原料ガスを組合せることにより各種合金の微粉末を容易に得ることができる。この場合、例えば各原料ガスはそれぞれ沸点あるいは昇華点前後に温度制御された独立の蒸発部から供給し、水素量は全蒸気合計当量に対して2~20倍とし、予熱すると共に反応部は 900°C ~ 1200°C に保つとよい。

また鉄の合金粉末を製造する場合 H_2 ガスを代えて O_2 ガスおよび/または H_2 ガスを用いればフェライトの微粉末を得ることができる。

尚上記合金の製造においても単体金属の場合と同様に、反応温度、ハロゲン化金属ガス流の供給量、および水素ガスの供給量を制御することにより非晶質組織ないし非平衡組織の微粒子合金を得ることができる。

- (3) 更に金属微粒子の表面に他の金属をコーティングしたコーテッド合金の製造も可能である。この場合は第2図のように原料ガス供給機構5の上部(下流)にさらに同様の供給機構を設け、別種の金属ガスを添加すると、残留 H_2 と反応し、かつ均一核生成に比して既存表面への析出は極めて容易であるので、既に反応生成したガス流中の微粒子上への析出が起こる。たとえばFe粒子上にCuをコートした粒子をこの方法によつて作成することができる。

- (4) 上記コーティングにおいて金属微粒子の表面に樹脂とコーティングしたものを製造することもできる。例えば金属微粒子がガス中に懸濁している状態で、下流側に設けたプラスチックモノマ

ーガスの供給機構から塩ビ、スチレンなどのプラスチックモノマーガスを反応管内に導入し、生成直後の金属表面の高い触媒能により表面で重合させ、プラスチックコーティングを施す。

この目的は、粒子の空気中での安定化、プラスチック中への混練の容易化、粒子表面の疎水性化、圧粉成型の際のバインダーの役割を発揮させるためである。

次に本発明の実施例を示す。

実施例 1 (金属単体の場合)

※10

第 1 表

| № | 金属ハロゲン化合物ガス | 供給量 | 還元ガス | 供給量 | 反応温度 | 粒径 | 収率 | 捕集金属 |
|---|-------------------|-------------|----------------|-------------|-------|----------------|-------|------|
| 1 | FeCl ₂ | 0.1 モル/分 | H ₂ | 0.5 モル/分 | 1000℃ | 2000～ 6000Å | 70% | Fe粉 |
| 2 | CoCl ₂ | 0.1 モル/分 | H ₂ | 0.5 モル/分 | 1000℃ | 1000～ 3000Å | 90%以上 | Co粉 |
| 3 | NiCl ₂ | 0.1 モル/分 | H ₂ | 0.5 モル/分 | 1000℃ | 800～ 2000Å | 95%以上 | Ni粉 |
| 4 | CuCl | 0.1 モル/分 | H ₂ | 0.5 モル/分 | 1100℃ | 2000～ 6000Å | 85% | Cu粉 |

備考：いずれの金属粉も粒子形状はほぼ立方体状であるが晶癖は明確でない。

収率は捕集物中のCl含有量から求めた反応率（金属化率）である。

尚、H₂供給量を低下すると収率は低下するが粒径は増大する。

実施例 2 (合金粉末の場合)

上記反応装置において金属ハロゲン化合物ガスの供給機構を複数設けたものを用い、それぞれ次表に示す金属塩化物ガスを所定の割合で供給し、その他は実施例1と同様の条件で反応を進めたこと。

※ろFe-Co合金、Fe-Ni合金、Fe-Co-Ni合金の微粉末が得られた。この微粉末合金は粒径が均一であると共に準安定構造を有しX線回折によつてピークを示さないのが特徴である。

第 2 表

| № | 混合割合 (モル比) | 粒径 | 収率 | 捕集金属 |
|---|-----------------------|----------------|-----------|----------------|
| 1 | Fe:Co=8:2 | 2000～ 6000Å | 85% | Fe-Co 合金 |
| 2 | Fe:Ni=8:2 | 2000～ 6000Å | 85% | Fe-Ni 合金 |
| 3 | Fe:Ni:Co =70:15:15 | 400～ 800Å | 98% 以上 | Fe-Ni-CO 合金 |

比較例

図示する装置構成を用いる一方、金属ハロゲン化合物ガス流と還元ガス流の接触域における界面不

安定すなわち微小渦の連なりの発生を故意に阻害すべく、本発明とは逆に原料の金属ハロゲン化合物ガスの流速を還元ガスよりも高速で流すと共に両

ガスの比重差を低減し、得られた粒子の収率と平均粒子径を測定した。この結果を第3表に示す。

第3表

| № | Q_H | Q_P | Q_S | 収率 | 平均粒子径 |
|---|-------|-------|-------|-----|-------------|
| 1 | 0.1 | 1.0 | 0.18 | 78% | $2.0 \mu m$ |
| 2 | 0.2 | 2.0 | 0.36 | 69% | $1.9 \mu m$ |
| 3 | 0.4 | 4.0 | 0.72 | 72% | $1.9 \mu m$ |

(注)

Q_H : 供給管3を通ずる H_2 ガス流量(Nℓ/分)

Q_P : 不活性ガス放出管4を通ずるHeガス流量(Nℓ/分)

Q_S : 原料ガス供給機構5を通ずるHeガス流量(Nℓ/分)

尚、上記№1～3に共通する実験条件は次の通りである。

反応管1の設定温度；1000℃

供給機構5の設定温度；950℃

原料ハロゲン化物； $FeCl_2$

供給管3の内直径；8mm、および外直径；

12mm

反応管1の内直径；30mm

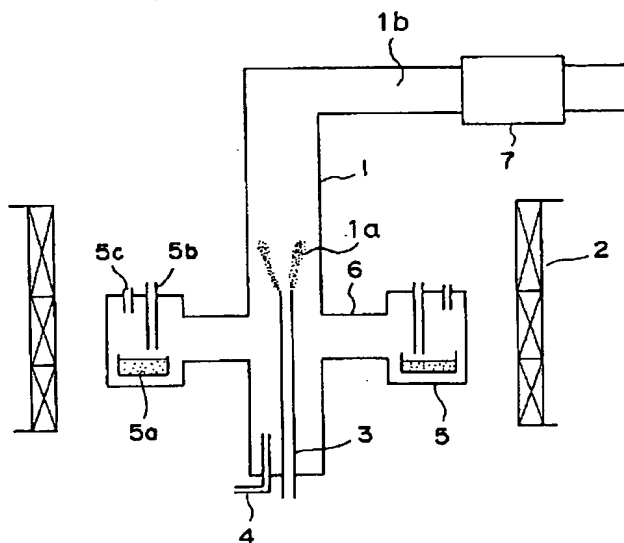
第3表の結果から明らかなように反応生成物であるHCLガス量から求められる収率は見掛け上本発明と大差ないが捕集される金属粉の量は10%以下に低下し、しかも平均粒子径は顕著に増大した。更に供給管3の先端部に長大強固な析出物の発生が認められた。

図面の簡単な説明

第1図および第2図は本発明に係る反応装置の概略図であり、

図面中 1は反応管、2は炉、3は供給管、4は不活性ガス放出管、5は原料ガス供給機構、6はガス供給管、7は捕集器である。

第1図



第2図

